

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026446

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C07D307/77
 C08F 20/18
 C08L 33/06
 // G03F 7/027
 G03F 7/039

(21)Application number : 10-188853

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 03.07.1998

(72)Inventor : MAEDA KATSUMI

IWASA SHIGEYUKI

NAKANO KAICHIRO

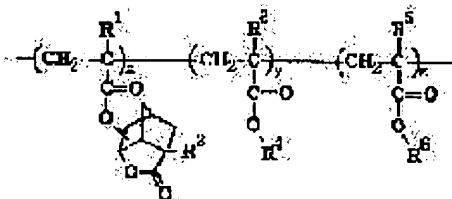
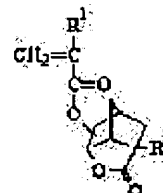
HASEGAWA ETSUO

(54) (METH)ACRYLATE DERIVATIVE HAVING LACTONE STRUCTURE, POLYMER,
 PHOTORESIST COMPOSITION, AND FORMATION OF PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new (meth)acrylate derivative useful in e.g. producing resins used as photoresist materials with excellent dry etching resistance, transparency, substrate adhesion, and resolution.

SOLUTION: This new compound is shown by formula I (R¹ and R² are each H or methyl), e.g. 5-acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone. The compound of formula I is obtained, for example, by reaction between 5-hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone and acryloyl chloride in an inert organic solvent such as tetrahydrofuran in the presence of a base. Furthermore, it is preferable that this compound of formula I is either homopolymerized or copolymerized with another polymerizable compound to prepare e.g. a copolymer of formula II (R¹ to R³ and R⁵ are each H or methyl; R⁴ is a group decomposable with an acid; R⁶ is H or a 1-12C hydrocarbon; (x), (y) and (z) are each 0 or 1, x+y+z=1) with a weight-average molecular weight of 2,000-200,000.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3042618

[Date of registration] 10.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is concerned with new (meta) acrylate derivatives and those polymers, and relates to a compound especially with wavelength useful to manufacture of the resin used for the photoresist material which makes exposure light far-ultraviolet light 220nm or less.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of the various electron device manufactures which need micro processing of half MIKURONO-DA - represented by the semiconductor device, the demand of much more densification of a device and high integration is increasing. Therefore, the demand to the photo lithography technology for detailed pattern formation is still severer.

[0003] it has the degree of integration beyond 1G bit which needs processing technology 0.18 micrometers or less especially -- [Donald C. HOFFA et al., Journal of Photopolymer Science and Technology (Journal of Photopolymer Science and Technology), nine volumes (No. 3), and 387 pages - 397 pages (1996)] use of the photo lithography which used the ArF excimer laser (193nm) for manufacture of DRAM is considered to be recently For this reason, development of the resist material corresponding to the photo lithography using ArF light is desired.

[0004] the life of the gas which is the raw material of laser on the occasion of development of this resist for ArF exposure being short, and laser equipment itself are expensive -- etc. -- from -- it is necessary to fill improvement in the cost performance of laser For this reason, in addition to the high definition corresponding to detailed-izing of a processing size, the demand to high-sensitivity-izing is high.

[0005] The chemistry amplification type resist which used the photo-oxide generating agent which is a sensitization agent as the method of high-sensitivity-izing of a resist is known well. For example, as a typical example, the resist which consists of triphenylsulfonium hexafluoro ASENA-TO and a poly (p-tert-butoxycarbonyloxy-alpha methyl styrene) combination is indicated by JP,2-27660,A. Such a chemistry amplification type resist is widely used for the resist for KrF excimer lasers now [for example, HIROSHI Ito, C. Grant Wilson, American chemical saucer IATEI symposium series 242 volume, and 11 pages - 23 pages (1984)]. The feature of a chemistry amplification type resist is that the proton acid generated by optical irradiation from the photo-oxide generating agent which is a component starts a resist resin etc. and an acid catalyzed reaction by heat-treatment after exposure. Thus, optical reaction efficiency (reaction per one photon) has attained fast high sensitivity-ization compared with less than one conventional resist. Most resists developed now are chemistry amplification types.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the case of the lithography using the short wavelength light 220nm or less represented by ArF excimer laser light, the new property cannot be satisfied [with the conventional material] of a property, i.e., the high transparency and dry etching resistance 220nm or less over exposure light, is needed for the resist for forming a detailed pattern.

[0007] The resin which has a ring is mainly used into structural units, such as a novolak resin or poly (P-

vinyl phenol), as a resinous principle, and the photoresist material for the conventional g line (438nm), i line (365nm), and KrF excimer lasers (248nm) has maintained the etching resistance of a resin by the dry etching resistance of this ring. However, the resin which has a ring has a very strong optical absorption to light with a wavelength of 220nm or less. Therefore, since a great portion of exposure light is absorbed on a resist front face and exposure light does not penetrate to a substrate, formation of a detailed resist pattern cannot be performed and a resin cannot be conventionally applied to the photo lithography using short wavelength light 220nm or less as it is. Therefore, it has etching resistance, excluding a ring and is anxious for a transparent resist material to the wavelength of 220nm or less. [0008] ArF excimer laser light (193nm) -- receiving -- transparency -- having -- in addition -- and as a high molecular compound with dry etching resistance Copolymer [Takechi et al. with the adamantyl methacrylate unit which is an alicycle group macromolecule, Journal of Photopolymer Science and Technology (Journal of Photopolymer Science and Technology), Copolymer [R. with five volumes (No. 3), 439 pages - 446 page (1992)], or an isobornyl methacrylate unit D. allenes (R. D.Allen), Journal of Photopolymer Science and Technology (Journal of Photopolymer Science and Technology), Eight volumes (No. 4), 623 pages - 636 pages (1995) and nine volumes (No. 3), 465page-474page(1996)], etc. are proposed.

[0009] However, the acrylate derivative which has the alicycle machine used in the former resin (meta) does not have the polar groups (for example, a carboxyl group, a hydroxyl, etc.) which have substrate adhesion. For this reason, in the homopolymer of the monomer which has an alicycle machine, a hydrophobic property is strong and it is [adhesion with a processed substrate (for example, silicon substrate) is bad, and] difficult to form a uniform application film with sufficient repeatability. Since it does not have the adamantane content residue which furthermore has dry etching resistance, the iso BONIRU content residue, or the residue which may discover the solubility difference in exposure order in a menthyl content residue unit, a pattern cannot be formed by exposure. Therefore, by the former resin, it can use as a resinous principle of a resist for the first time by considering as a copolymer with the comonomer which can demonstrate solubility differences, such as t-butyl methacrylate and tetrahydro methacrylate, or a comonomer with substrate adhesion like a methacrylic acid. However, it is the abbreviation 50 mol % need, and since the dry etching resistance of a comonomer unit is remarkable and low, the dry etching resistance effect by the alicycle machine falls remarkably, and comonomer content is deficient in it to the practicality as a dry etching-proof nature resin.

[0010] For this reason, the optical transparency over light 220nm or less is high, and etching resistance is high, and it is anxious for a new resin material for resists which improved.

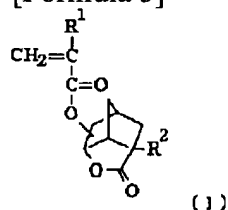
[0011]

[Means for Solving the Problem] The artificer completed this invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned purpose. That is, this invention is as follows.

1. Acrylate derivative expressed with a general formula (1) (meta).

[0012]

[Formula 3]



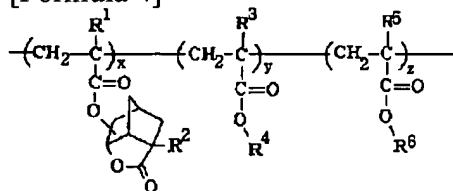
(In an upper formula, R1 and R2 express a hydrogen atom or a methyl group.)

2. Polymer characterized by carrying out copolymerization of acrylate (meta) derivative given [the acrylate (meta) derivatives of a publication] in polymerization or the above 1, and other polymerization nature compounds to the above 1, and growing into it.

3. Polymer given in the above 2 whose weight average molecular weight aforementioned polymer is shown by general formula (2) and is 2000-200000.

[0013]

[Formula 4]



(2)

(In an upper formula, the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine of carbon numbers 7-13 with which R¹, R², R³, and R⁵ have a hydrogen atom or a methyl group, the basis that decomposes R⁴ with an acid, and the basis decomposed with an acid or the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine of the carbon numbers 7-13 which have a carboxyl group, and R⁶ express a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12.) x, and y and z are arbitrary numbers which fill x+y+z=1, 0<x≤1, 0<=y<1, and 0<=z<1, respectively.

4. Photoresist constituent which contains photo-oxide generating agent which generates acid by 70 - 99.8 % of the weight, and exposure or more [of a polymer the above 2 or given in 3] for one 0.2 to 30% of the weight.

5. Pattern formation method characterized by including at least process which applies photoresist constituent of publication on processed substrate, process exposed with light with a wavelength of 180-220nm or less, process which performs BEKU, and process which performs development in the above 4.

6. Pattern formation method given in the above 5 whose exposure light is ArF excimer laser light.

[0014]

[Embodiments of the Invention] It sets to a general formula (1) and is R¹ and R². They are a hydrogen atom or a methyl group.

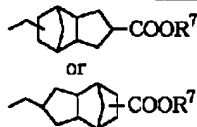
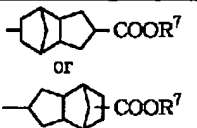
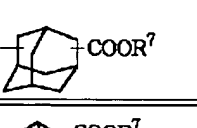
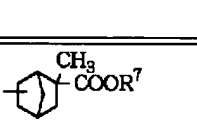
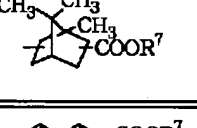
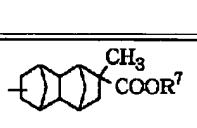
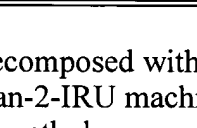
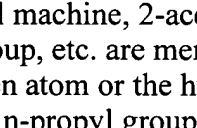
[0015] It sets to a general formula (2) and is R¹, R², R³, and R⁵. They are a hydrogen atom or a methyl group. R⁴ They are the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine of the carbon numbers 7-13 which have the basis decomposed with an acid, and the basis decomposed with an acid, or the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine of the carbon numbers 7-13 which have a carboxyl group.

[0016] The concrete example of the basis decomposed with an acid t-butyl, a tetrahydropyran-2-IRU machine, A tetrahydrofuran-2-IRU machine, a 4-methoxytetrahydropyran-4-IRU machine, A 1-ethoxy ethyl group, a 1-butoxy ethyl group, a 1-propoxy ethyl group, A 3-oxocyclohexyl machine, a 2-methyl-2-adamantyl machine, and 8-methyl-8-tricyclo [5. 2.1.02, 6] decyl group, Or although a 1, 2, 7, and 7-tetramethyl-2-norbornyl machine, 2-acetoxy menthyl machine, a 2-hydroxy menthyl machine, a 1-methyl-1-cyclohexyl ethyl group, etc. are mentioned, it is not limited only to these. Moreover, the concrete example of the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine of the carbon numbers 7-13 which have the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine or carboxyl group of the carbon numbers 7-13 which have the basis decomposed with an acid Tricyclo [5. which has a carboxyl group or an ester machine as shown in Table 1 2.1.02, 6] desyl methyl group, Tricyclo [5. 2.1.02, 6] decyl group, an adamantyl machine, a norbornyl machine, a methyl norbornyl machine, an isobornyl machine, and tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, 10] dodecyl, and methyl tetracyclo [-- 4. -- although 4.0.12, 5.17, 10] dodecyl, etc. are mentioned, it is not limited only to these

[0017]

[Table 1]

表 1

	基の化学構造
カルボキシ基またはエステル基を持つ トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシルメチル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,8}] デシル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ アダマンチル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ ノルボルニル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ メチルノルボルニル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ イソボルニル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ テトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデシル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ メチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデシル基	

R7 in Table 1 It is the basis decomposed with an acid. a concrete example t-butyl, a tetrahydropyran-2-IRU machine, a tetrahydrofuran-2-IRU machine, A 4-methoxytetrahydropyran-4-IRU machine, a 1-ethoxy ethyl group, A 1-butoxy ethyl group, a 1-propoxy ethyl group, a 3-oxocyclohexyl machine, A 2-methyl-2-adamantyl machine and 8-methyl-8-tricyclo [5. 2.1.0^{2, 6}] decyl group, Or although a 1, 2, 7, and 7-tetramethyl-2-norbornyl machine, 2-acetoxy menthyl machine, a 2-hydroxy menthyl machine, a 1-methyl-1-cyclohexyl ethyl group, etc. are mentioned, it is not limited only to these.

[0018] R6 They are a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12. specifically A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, an isobutyl machine, t-butyl, a cyclohexyl machine, and tricyclo [-- 5. -- 2.1.0^{2, 6}] decyl group, an adamantyl machine, a norbornyl group, an isobornyl machine, and tetracyclo [-- 4., although 4.0.12, 5.17, 10] dodecyl, etc. are mentioned It is not limited only to these.

[0019] One of this inventions is the aforementioned polymer and a constituent for photoresists containing a photo-oxide generating agent as mentioned above. 400nm or less of photo-oxide generating agents used for this invention is the photo-oxide generating agent which generates an acid by optical irradiation of the range of 180nm - 220nm preferably -- desirable -- in addition -- and the constituent

which consists of a polymer of this invention shown previously may fully dissolve in an organic solvent, and by the producing-film methods, such as SUPINKO-TO, as long as a uniform application film can be formed, what photo-oxide generating agent is sufficient as the solution. Moreover, even if independent, you may mix and use two or more sorts.

[0020] As an example of an usable photo-oxide generating agent, for example 43 journal OBU JI organic chemistry (Journal of the Organic Chemistry), No. 15, J.V. Crivello's and others (J. V. Crivello) triphenylsulfonium salt derivative indicated by 3055 pages - 3058 pages (1978), and other onium salts (for example, sulfonium salt --) represented by it Compounds, such as an iodonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, and an ammonium salt 2 and 6-dinitro benzyl ester [O. Nalamasu et al. (O. Nalamasu), A SPIE proceeding, 1262 volumes, 32page(1990)], There is sulfo SAKUSHIN imide indicated in the 1, 2, and 3-TORI (methane sulfonyloxy) benzene [Takumi Ueno et al., proceeding OBU and PME'89, Kodansha, and 413-424 page (1990)] common 5-No. 134416 public presentation patent official report.

[0021] all the constituent 100 weight sections in which the content of a photo-oxide generating agent contains itself -- receiving -- usually -- 0.2 - 30 weight section -- it is 1 - 15 weight section preferably Sensitivity with this content sufficient above the 0.2 weight section is obtained, and formation of a pattern becomes easy. Moreover, formation of a uniform application film becomes it easy that they are below 30 weight sections, and it is further hard coming to generate a residue (scum) after development.

[0022] The aforementioned constituent for FUOREJISUTO of this invention is applied with the gestalt of a solution. As long as a thing desirable as a solvent used for this is the organic solvent in which the component which consists of a polymer and a photo-oxide generating agent can fully dissolve, and the solution can form a uniform application film by methods, such as the SUPINKO-TO method, what solvent is sufficient as it. Moreover, even if independent, you may mix and use two or more kinds.

Specifically n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, Propylene-glycol monochrome ethyl ether acetate, a methyl lactate, An ethyl lactate, acetic-acid 2-methoxy butyl, acetic-acid 2-ethoxy ethyl, a pyruvic-acid methyl, Pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, N-methyl-2-pyrrolidinone, a cyclohexanone, a cyclopentanone, A cyclohexanol, a methyl ethyl ketone, 1, 4-dioxane, an ethylene glycol monomethyl ether, Although ethylene-glycol-monomethyl-ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monochrome isopropyl-ether, a diethylene-glycol monochrome methyl ether, a diethylene-glycol wood ether, etc. are mentioned Of course, it is not limited only to these.

[0023] The "fundamental" constituent of the photoresist constituent of this invention is an above-mentioned polymer and an above-mentioned photo-oxide generating agent, and although it is melted and used for the above-mentioned solvent, it may add other components, such as a surfactant, coloring matter, a stabilizer, an application nature improvement agent, and a color, if needed.

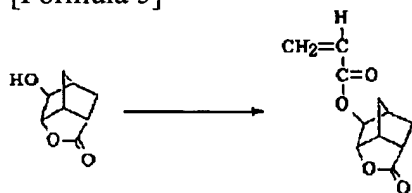
[0024]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not restricted at all by these examples.

[0025] Composition of example 15-Acryloyloxy-2 and 6-norbornanecarbolactone (acrylate R1 and whose R2 are hydrogen atoms in a general formula (1)).

[0026]

[Formula 5]

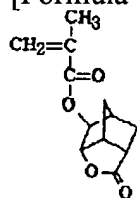


5-Hydroxy-2, 6-norbornanecarbolactone(H. B. Henbest et al., J.Chem.Soc., 221 - 226 pages (1959))10g (0.0653 mols), 9.49g [of N.N-dimethylaniline], and phenothiazin 20mg is dissolved in dryness

THF60ml, and it ice-cools. What dissolved chlorination acryloyl 6.5g in dryness THF10ml is dropped there. After stirring at a room temperature for 3 hours for bottom 2 hours of ice-cooling, filtrate is condensed under reduced pressure. Ether 250ml is added to a residue and it washes in order of 200ml of 200ml of 0.5-N hydrochloric acids, saturation brine, and 3%NaHCO₃ solution, saturation brine, and water. 5.38g of specified substance was obtained by washing the white crystal which distilled off the ether layer under reduced pressure and deposited the ether after dryness by MgSO₄ in it by hexane 80mlx2 (a white solid-state, 40% of yield). Melting point: 96 degree-C; ¹H-NMR delta 1.66 (1H, d) (CDCl₃), 1.78 (1H, d), 1.99-2.11 (2H, m), 2.53-2.62 (2H, m), 4.59 (1H, d) 3.18-3.25 (1H, m), 4.64 (1H, s), 5.89 (1H, dd), 6.11 (1H, dd), 6.43(1H, dd); IR 2880 and 2980 (nuC-H) (KBr), 1712, 1773 (nuC=O), 1618, 1630 (nuC=C), Composition of 1186, 1205(nuC-O) cm-1 example 25-Methacryloyloxy-2, and 6-norbornanecarbolactone (methacrylate whose R₂ R₁ is a methyl group and is a hydrogen atom in a general formula (1)).

[0027]

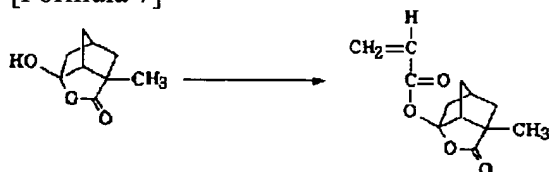
[Formula 6]



It compounded like the example 1 except having replaced with the chlorination acryloyl and having used methacryloyl chloride (20% of yield). ¹H-NMR(CDCl₃) Delta -- 1.62 (1H, D) and 1.75 (1H, D) 1.92 (3H, s), 1.95-2.16 (2H, m), 2.53-2.66 (2H, m), 4.59 (1H, d) 3.20-3.28 (1H, m), 4.65 (1H, s), 5.62 (1H, dd) 6.10(1H, dd); IR 2880 and 2982 (nuC-H) (KBr), 1715, 1780 (nuC=O), 1630 (nuC=C), 1156, 1178 (nuC-O) cm-1 example 32-Methyl-6-acryloyloxy-2, and 6-norbornanecarbolactone (a general formula (1) -- setting -- R₁ -- a hydrogen atom --) R₂ Composition of the acrylate which is a methyl group.

[0028]

[Formula 7]

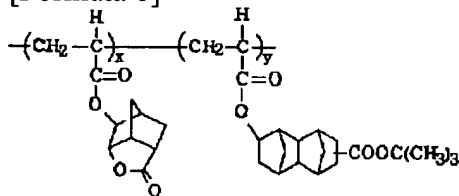


Except for having replaced with 5-Hydroxy-2 and 6-norbornanecarbolactone and having used 6-hydroxy-2 and 6-norbornane-carbolactone (S. Beckmann et al., Chem.Ber.94 volume, 48 - 58 pages (1961)) It compounded like the example 1 (30% of yield). IR (KBr) 2880, 2982 (nuC-H), 1716, 1774 (nuC=O), 1619, 1629 (nuC=C), and 1188 and 1208(nuC-O) cm-1.

[0029] Composition of the polymer (3 7 12 2 setting to a general formula (2) R₁, R R 3 a hydrogen atom and R₄ t-butoxycarbonyl tetracyclo [4. 4.0. 5. 17, 10] a dodecyl machine, x=0. y=0. z= 0) of the example 4 following structure.

[0030]

[Formula 8]



Acrylate 2.5g and 1.71g of t-butoxycarbonyltetracyclododecylacrylate obtained in the example 1 are

dissolved in dryness tetrahydrofuran 23ml among 100ml eggplant flask which attached the reflux pipe, azobisisobutyronitrile 13mg (30 mmol⁻¹ · l⁻¹) is added there, and it agitates at 60-65 degrees C under argon atmosphere. It cools radiationally 2 hours after, and methanol 400ml is filled with reaction mixture, and precipitation which deposited is carried out a ** exception. 1.98g of specified substance was obtained by performing reprecipitation refining further once again (47% of yield). The copolymerization ratio at this time was 70:30 from the integration ratio of ¹H-NMR (x= 0.7, y= 0.3). The weight average molecular weight (Mw) by GPC analysis was 10800 (polystyrene conversion), and degree of dispersion (Mw/Mn) was 1.88.

[0031] The polymerization was carried out like the example 4 except having changed the preparation ratio of an example 5 and six monomers. The preparation ratio of a monomer, the copolymerization ratio (x/y) of a polymer, and the weight average molecular weight of the obtained copolymer are shown in Table 2.

[0032]

[Table 2]

表 2

	仕込み比	x/y	重量平均分子量
実施例 5	0.5/0.5	0.49/0.51	13300
実施例 6	0.35/0.65	0.35/0.65	11500

The polymerization was carried out like the example 4 except having changed the amount (concentration) of an example 7 and 8 azobisisobutyronitrile. The copolymerization ratio (x/y) of a polymer, the weight average molecular weight of the obtained polymer, etc. are shown in Table 3.

[0033]

[Table 3]

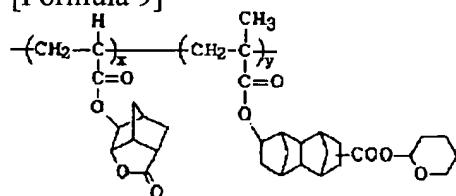
表 3

	AIBN濃度	x/y	重量平均分子量
実施例 7	5mmol · l ⁻¹	0.7/0.3	154000
実施例 8	70mmol · l ⁻¹	0.69/0.31	3200

Composition of the polymer (3 7 12 setting to a general formula (2) R1, R2 a hydrogen atom and R3 a methyl group and R4 tetrahydropyranyloxy carbonyl tetracyclo [4. 4.0. 5. 17, 10] a dodecyl machine, x=0. y=0. z= 0) of the example 9 following structure.

[0034]

[Formula 9]

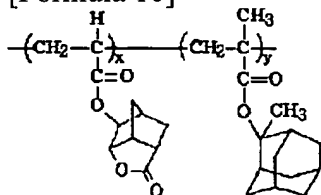


It replaced with t-butoxycarbonyltetracyclododecylacrylate and compounded like the example 4 except having used tetrahydropyranyloxy carbonyl TETORASHIKURODODESHIRU methacrylate. 52% of yield, $M_w=12000$, $M_w/M_n=1.75$.

[0035] Composition of the polymer (it sets to a general formula (2) and, for a hydrogen atom and R3, a methyl group and R4 are [R1 and R2] a 2-methyl-2-adamantyl machine, $x=0.7$, $y=0.3$, and $z=0$) of the example 10 following structure.

[0036]

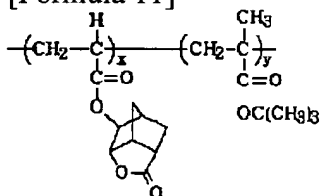
[Formula 10]



Except for having replaced with t-butoxycarbonyltetracyclododecylacrylate and having used 2-methyl-2-adamantyl methacrylate It compounded like the example 4. Composition of the polymer (it sets to a general formula (2) and, for a hydrogen atom and R2, a methyl group and R4 are [R1 and R2] t-butyl methacrylate, $x=0.7$, $y=0.3$, and $z=0$) of 42% of yield, $M_w=9500$, and the $M_w/M_n=1.96$ example 11 following structure.

[0037]

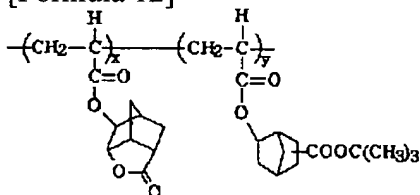
[Formula 11]



It replaced with t-butoxycarbonyltetracyclododecylacrylate and compounded like the example 4 except having used t-butyl methacrylate. Composition of the polymer (it sets to a general formula (2) and, for R1, R2, and R3, a hydrogen atom and R4 are a t-butoxy cull BONIRUNORU bornyl machine, $x=0.7$, $y=0.3$, and $z=0$) of 60% of yield, $M_w=8400$, and the $M_w/M_n=1.74$ example 12 following structure.

[0038]

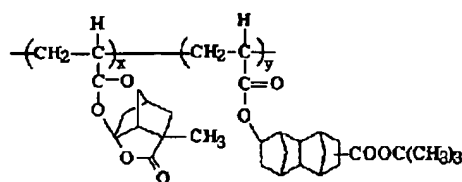
[Formula 12]



It replaced with t-butoxycarbonyltetracyclododecylacrylate and compounded like the example 4 except having used t-butoxycarbonyl norbornyl acrylate. composition of the polymer (a general formula (2) -- setting -- R1 and R3 -- a hydrogen atom and R2 -- a methyl group and R4 -- t-butoxy KARUBONIRUTE truck cyclo [-- 4. -- 4.0. -- 12, 5.17, 10] dodecyl, $x=0.7$, $y=0.3$, and $z=0$) of 44% of yield, $M_w=9100$, and the $M_w/M_n=1.72$ example 13 following structure

[0039]

[Formula 13]

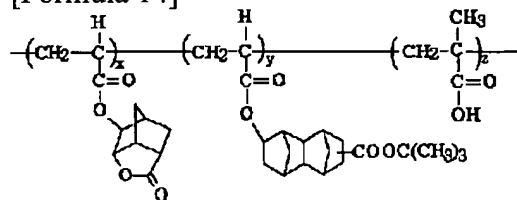


It replaced with the acrylate obtained in the example 1, and compounded like the example 4 except having used the acrylate obtained in the example 3. 60% of yield, $M_w=11300$, $M_w/M_n=1.88$.

[0040] composition of the polymer (a general formula (2) -- setting -- R1, R2, and R3 -- a hydrogen atom and R4 -- t-butoxy KARUBONIRUTE truck cyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, 10] dodecyl, and R5 -- a methyl group and R6 -- a hydrogen atom, $x=0.6$, $y=0.3$, and $z=0.1$) of the example 14 following structure

[0041]

[Formula 14]

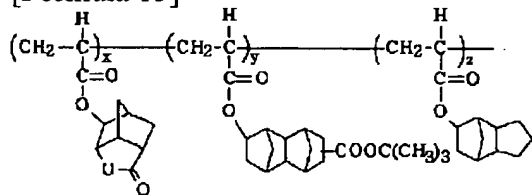


Acrylate 3g obtained in the example 1, 2.39g of t-butoxycarbonyltetracyclododecylacrylate, and 0.207g of methacrylic acids are dissolved in dryness tetrahydrofuran 30ml among 100ml eggplant flask which attached the reflux pipe, and it is azobisisobutironitoriru147mg (30 mmol-l-1 in addition, it agitates at 60-65 degrees C under argon atmosphere.) there. It cools radiationally 2 hours after, and methanol 500ml is filled with reaction mixture, and precipitation which deposited is carried out a ** exception. 2.35g of specified substance was obtained by performing reprecipitation refining further once again (42% of yield). The copolymerization ratio at this time was 60:30:10 from the integration ratio of 1 H-NMR ($x=0.6$, $y=0.3$, $z=0.1$). $M_w=9700$, $M_w/M_n=1.74$.

[0042] composition of the polymer (a general formula (2) -- setting -- R1, R2, R3, and R5 -- a hydrogen atom and R4 -- t-butoxy KARUBONIRUTE truck cyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, 10] dodecyl, and R6 -- a tricyclo decyl group, $x=0.6$, $y=0.3$, and $z=0.1$) of the example 15 following structure

[0043]

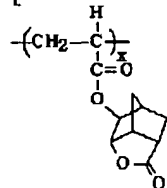
[Formula 15]



It compounded like the example 14 except having replaced with the methacrylic acid and having used tricyclodecylacrylate (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, tradename FA-513A). Composition of the polymer (it sets to a general formula (2) and R1 and R2 are a hydrogen atom machine, $x=1$, and $y=z=0$) of 57% of yield, $M_w=13700$, and the $M_w/M_n=2.13$ example 16 following structure.

[0044]

[Formula 16]

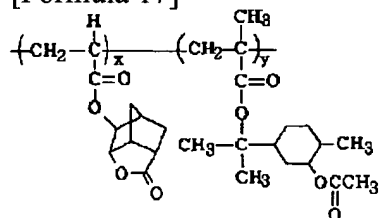


Acrylate 3g obtained in the example 1 is dissolved in dryness tetrahydrofuran 16ml among 50ml eggplant flask which attached the reflux pipe, azobisisobutironitoriru79mg (30 mmol-l -1) is added there, and it agitates at 60-65 degrees C under argon atmosphere. It cools radiationally 1 hour after, and methanol 200ml is filled with reaction mixture, and precipitation which deposited is carried out a ** exception. 1.8g of specified substance was obtained by performing reprecipitation refining further once again (60% of yield). Mw=7100, Mw/Mn=2.05.

[0045] Composition of the polymer (it sets to a general formula (2) and, for a hydrogen atom and R3, a methyl group and R4 are [R1 and R2] 2-acetoxy menthyl machine, x= 0.7, y= 0.3, and z= 0) of the example 17 following structure.

[0046]

[Formula 17]



It replaced with t-butoxycarbonyltetracyclododecylacrylate and compounded like the example 4 except having used 2-acetoxy menthyl methacrylate (Japanese-Patent-Application-No. No. 335603 [08 to] publication). 52% of yield, Mw=8600, Mw/Mn=1.77.

[0047] 2g (resin) of polymers obtained in the example 18 (evaluation of the etching resistance of a polymer) example 5 was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 10g, and, subsequently it filtered using the 0.2-micrometer Teflon filter. Next, on the 3 inch silicon substrate, the spin coat application was carried out, for 90 degrees C and 60 seconds, baking was performed on the hot plate and the thin film of 0.7 micrometers of thickness was formed. The etch rate [as opposed to CF4 gas for the obtained film] was measured using the DEM451 reactive-ion-etching (RIE) equipment made from Japanese ** Anelva (etching condition-ower=100W, pressure =5Pa, quantity-of-gas-flow =30sccm). The result is shown in Table 4. Similarly, the etch rate was measured also about the polymer (resin) obtained in the example 15. The result of the poly (methyl methacrylate) application film which are poly (p-vinyl phenol) currently used as an example of comparison as a base resin of a novolak resist (PFI[by Sumitomo Chemical Co., Ltd.]-15A) and a KrF resist and the resin which does not have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine in the molecular structure, either is also shown. In addition, the etch rate was standardized to the novolak resist.

[0048]

[Table 4]

表 4

	エッチング速度 (相対比)
実施例 5	1.15
実施例 15	1.15
ポリ (メチルメタクリレート)	1.9
ポリ (p-ビニルフェノール)	1.2
ノボラックレジスト (PFI-15A)	1

The polymer (resin) of the above-mentioned result to this invention is CF₄. The etch rate to gas was slow and excelling in dry etching resistance was shown.

[0049] 2.5g (resin) of polymers obtained in the example 19 (evaluation of the transparency of a polymer) example 5 was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 10g, and, subsequently it filtered using the 0.2-micrometer Teflon filter. Next, on the 3 inch quartz substrate, the spin coat application was carried out, for 90 degrees C and 60 seconds, baking was performed on the hot plate and the thin film of 1 micrometer of thickness was formed. ultraviolet about this thin film -- visible -- a spectrum -- the permeability in 193.4nm which is the main wavelength of ArF excimer laser light was measured using the luminous-intensity system Similarly, it measured also about the polymer (resin) obtained in the example 15. The polymer which obtained permeability in the example 5 was [the polymer of 54% /and the example micrometer 15] 55%/micrometer. From this result, the polymer of this invention has checked that the transparency which can be used as a monolayer resist was shown.

[0050] Example 20 (patterning evaluation of the resist using the polymer)

The resist which consists of the following composition was prepared.

(a) polymer (example 5): -- 2g (b) photo-oxide generating agent (triphenylsulfonium triflate (TPS)): -- 0.02g(c) propylene-glycol-monomethyl-ether acetate: -- use the 0.2-micrometer Teflon filter for the 11.5g above-mentioned mixture -- it passed and the resist was prepared The spin coat application of the above-mentioned resist was carried out on the 4 inch silicon substrate, and the thin film of 0.4 micrometers of thickness was formed. [for 130 degree-C 1 minute] [on the hot plate] And the wafer which formed membranes in the stuck type exposure experimental aircraft enough purged with nitrogen was put. The mask which drew the pattern with chromium on the quartz board was stuck on the resist film, and ArF excimer laser light was irradiated through the mask. It is BE on a hot plate for 110 degrees C and 60 seconds immediately after that. - KU was carried out, development by dip coating was performed for 60 seconds in TMAH solution 23 degrees C of 2.38% of solution temperature, and pure water performed rinse processing for 60 seconds continuously, respectively. Consequently, dissolution removal only of the exposure portion of a resist film was carried out at the developer, and the pattern of a positive type was obtained. It evaluated similarly about the resist using the polymer similarly obtained in the example 15. The result of sensitivity and resolution is shown in Table 5.

[0051]

[Table 5]

表5

	解像度 ($\mu\text{mL}/\text{S}$)	感度 (mJ/cm^2)
実施例5の重合体を含有する レジスト	0.19	6.5
実施例15の重合体を含有する レジスト	0.20	7

The above result showed that the photoresist material using the polymer of this invention had the outstanding resolving property. Moreover, since there were no phenomena, such as pattern peeling, it has checked excelling also in substrate adhesion.

[0052]

[Effect of the Invention] The polymer of this invention is excellent in dry etching resistance and transparency, the resist material using the polymer of this invention is further excellent in resolution and substrate adhesion, and detailed pattern formation required for semiconductor device manufacture is possible so that clearly from having explained above.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

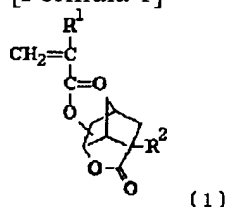
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The acrylate derivative expressed with a general formula (1) (meta).

[Formula 1]

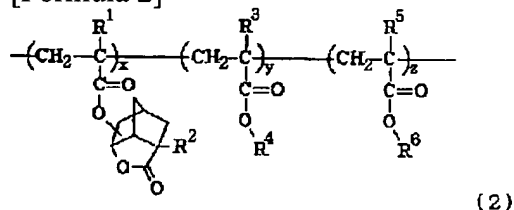


(In an upper formula, R1 and R2 express a hydrogen atom or a methyl group.)

[Claim 2] The polymer characterized by carrying out copolymerization of the acrylate derivatives according to claim 1 (meta), and changing a polymerization or an acrylate derivative according to claim 1 (meta), and other polymerization nature compounds in them.

[Claim 3] The aforementioned polymer Polymer according to claim 2 whose weight average molecular weight it is shown by the general formula (2) and is 2000-200000.

[Formula 2]



(In an upper formula, the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine of carbon numbers 7-13 with which R1, R2, R3, and R5 have a hydrogen atom or a methyl group, the basis that decomposes R4 with an acid, and the basis decomposed with an acid or the owner bridge cyclic-hydrocarbon machine of the carbon numbers 7-13 which have a carboxyl group, and R6 express a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12.) x, and y and z are arbitrary numbers which fill $x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, and $0 < z < 1$, respectively.

[Claim 4] The photoresist constituent which contains the photo-oxide generating agent which generates an acid by 70 - 99.8 % of the weight, and exposure or more [of a polymer a claim 2 or given in three] for one 0.2 to 30% of the weight.

[Claim 5] The pattern formation method characterized by including at least the process which applies a photoresist constituent according to claim 4 on a processed substrate, the process exposed with light with a wavelength of 180-220nm or less, the process which performs BEKU, and the process which performs development.

[Claim 6] The pattern formation method according to claim 5 that exposure light is ArF excimer laser light.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26446

(P2000-26446A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 D 307/77		C 0 7 D 307/77	2 H 0 2 5
C 0 8 F 20/18		C 0 8 F 20/18	4 C 0 3 7
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	4 J 0 0 2
// G 0 3 F 7/027	5 0 1	G 0 3 F 7/027	4 J 1 0 0
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-188853

(22) 出願日 平成10年7月3日 (1998.7.3)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 前田 勝美

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(72) 発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(74) 代理人 100070219

弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

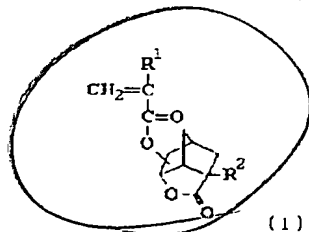
(54) 【発明の名称】 ラクトン構造を有する (メタ) アクリレート誘導体、重合体、フォトレジスト組成物、及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 220nm以下の光を用いたリソグラフィ用のフォトレジスト材料において露光光に対して透明性に優れ、かつエッチング耐性、基板密着性に優れたフォトレジスト用組成物を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) で示されるラクトン構造を有する (メタ) アクリレート誘導体を含む高分子前駆体を重合して得られる重合体を含む組成物。

【化1】

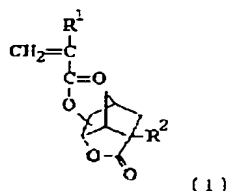


(上式において、R¹、R² は水素原子、またはメチル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表される(メタ)アクリレート誘導体。

【化1】

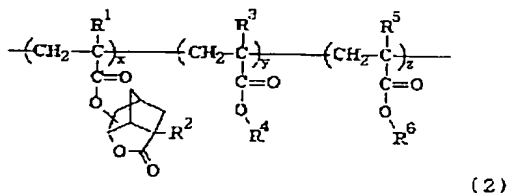


(上式において、 R^1 、 R^2 は水素原子、またはメチル基を表す。)

【請求項2】 請求項1記載の(メタ)アクリレート誘導体同士を重合、または請求項1記載の(メタ)アクリレート誘導体と他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体。

【請求項3】 前記重合体が一般式(2)で示され、重量平均分子量が2000~200000である請求項2記載の重合体。

【化2】



(上式において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^4 は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数7~13の有橋環式炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7~13の有橋環式炭化水素基、 R^6 は水素原子または炭素数1~12の炭化水素基を表す。 x 、 y 、 z はそれぞれ $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ を満たす任意の数である。)

【請求項4】 請求項2ないし3記載の重合体の1以上を70~99.8重量%、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を0.2~30重量%含有するフォトレジスト組成物。

【請求項5】 請求項4記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程、180~220nm以下の波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 露光光がArFエキシマレーザ光である請求項5記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な(メタ)アクリレート誘導体及びそれらの重合体に関わり、特に波長が220nm以下の遠紫外光を露光光とするフォトレ

ジスト材料に用いられる樹脂の製造に有用な化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスに代表されるハーフミクロンオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度化、高集積化の要求が高まっている。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】 特に0.18μm以下の加工技術を必要とする1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造には、ArFエキシマレーザ(193nm)を用いたフォトリソグラフィの利用が最近考えられている[ドナルドC. ホッファーら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、9巻(3号)、387頁~397頁(1996年)]。このためArF光を用いたフォトリソグラフィに対応するレジスト材料の開発が望まれている。

【0004】 このArF露光用レジストの開発に際しては、レーザの原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなどから、レーザのコストパフォーマンスの向上を満たす必要がある。このため、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。

【0005】 レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストがよく知られている。例えば代表的な例として、特開平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアセナートとポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)の組み合わせからなるレジストが記載されている。このような化学増幅型レジストは現在KrFエキシマレーザ用レジストに広く用いられている[例えば、ヒロシイト、C. グラントウィルソン、アメリカン・ケミカル・ソサイエティ・シンポジウム・シリーズ 242巻、11頁~23頁(1984年)]。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である光酸発生剤から光照射により発生したプロトン酸が、露光後の加熱処理によりレジスト樹脂などと酸触媒反応を起こすことである。このようにして光反応効率(一光子あたりの反応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ArFエキシマレーザ光に代表される220nm以下の短波長光を用いたリソグラフィの場合、微細パターンを形成するためのレジストには従来の材料では満足できない新たな特性、すなわち220nm以下の露光光に対する高透明性

とドライエッチング耐性が必要とされている。

【0007】従来のg線(438nm)、i線(365nm)、KrFエキシマレーザ(248nm)用のフォトレジスト材料は主に樹脂成分としてノボラック樹脂またはポリ(P-ビニルフェノール)など構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、芳香環を有する樹脂は220nm以下の波長の光に対する光吸収が極めて強い。そのため、レジスト表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで透過しないため、微細なレジストパターンの形成ができず従来樹脂をそのまま220nm以下の短波長光を用いたフォトリソグラフィには適用できない。したがって、芳香環を含まず且つエッチング耐性を有し、220nm以下の波長に対して透明なレジスト材料が切望されている。

【0008】ArFエキシマレーザ光(193nm)に対し透明性を持ち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体[武智ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、5巻(3号)、439頁~446頁(1992年)]やインボルニルメタクリレート単位を持つ共重合体[R. D. アレン(R. D. Allen)ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、8巻(4号)、623頁~636頁(1995年)、および9巻(3号)、465頁~474頁(1996年)]等が提案されている。

【0009】しかし、前者の樹脂において用いられている脂環基を有する(メタ)アクリレート誘導体は基板密着性を有する極性基(例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基等)を有していない。このため脂環基を有するモノマーの単独重合体では、疎水性が強く被加工基板

(例えば、シリコン基板)との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性よく形成することは困難である。さらにドライエッチング耐性を有するアダマンチン含有残基、インボルニル含有残基、又はメンチル含有残基単位中に露光前後での溶解度差を発現しうる残基を有していないので露光によりパターンを形成できない。そのため前者樹脂ではt-ブチルメタクリレートやテトラヒドロメタクリレートなどの溶解度差を発揮しうるコモノマーやメタクリル酸のような基板密着性を持つコモノマーとの共重合体とすることにより初めてレジストの樹脂成分として利用できる。しかし、コモノマー含有率は約50モル%必要であり、コモノマー単位のドライエッチング耐性が著しく低い

し、耐ドライエッチング性樹脂としての実用性に乏しい。

【0010】このため、220nm以下の光に対する光透過性が高く、エッチング耐性が高く、且つ基板密着性の向上した新しいレジスト用樹脂材料が切望されている。

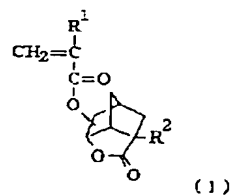
【0011】

【課題を解決するための手段】発明者は上記の目的を達成するため鋭意研究を行った結果、本発明を完成した。すなわち本発明は次のようである。

1. 一般式(1)で表わされる(メタ)アクリレート誘導体。

【0012】

【化3】



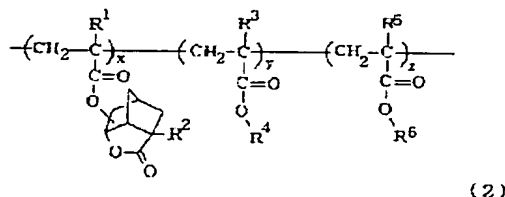
(上式において、 R^1 、 R^2 は水素原子、またはメチル基を表わす。)

2. 上記1に記載の(メタ)アクリレート誘導体同士を重合、または上記1に記載の(メタ)アクリレート誘導体と他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体。

3. 前記重合体が一般式(2)で示され、重量平均分子量が2000~200000である上記2に記載の重合体。

【0013】

【化4】



(上式において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^4 は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数7~13の有橋環式炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7~13の有橋環式炭化水素基、 R^6 は水素原子または炭素数1~12の炭化水素基を表す。 x 、 y 、 z はそれぞれ $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ を満たす任意の数である。)

4. 上記2ないし3に記載の重合体の1以上を70~99.8重量%、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を0.2~30重量%含有するフォトレジスト組成物。

5. 上記4に記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程、180~220nm以下の波長の光

で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

6. 露光光が ArF エキシマレーザ光である上記 5 に記載のパターン形成方法。

【0014】

【発明の実施の形態】一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 は水素原子またはメチル基である。

【0015】一般式 (2) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 は水素原子またはメチル基である。 R^4 は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数 7～13 の有橋環式炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数 7～13 の有橋環式炭化水素基である。

【0016】酸により分解する基の具体的な例は、t-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキソシク*

*ロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、または 1, 2, 7, 7-テトラメチル-2-ノルボルニル基、2-アセトキシメンチル基、2-ヒドロキシメンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基等が挙げられるがこれらだけに限定されるものではない。また酸により分解する基を有する炭素数 7～13 の有橋環式炭化水素基またはカルボキシル基を有する炭素数 7～13 の有橋環式炭化水素基の具体的な例は、表 1 に示すようなカルボキシル基またはエステル基を有するトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシルメチル基、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0017】

【表 1】

表 1

	基の化学構造
カルボキシル基またはエステル基を持つ トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシルメチル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,3}] デシル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ アダマンチル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ ノルボルニル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ メチルノルボルニル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ イソボルニル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ テトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデシル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ メチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデシル基	

表 1 中の R⁷ は酸により分解する基であり、具体的な例は、*t*-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキシシクロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、または 1, 2, 7, 7-テトラメチル-2-ノルボルニル基、2-アセトキシメンチル基、2-ヒドロキシメンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基等が挙げられるがこれらだけに限定されるものではない。

【0018】R⁶ は、水素原子または炭素数 1~12 の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0019】前述のように本発明の一つは前記重合体と、光酸発生剤を含有するフォトレジスト用組成物である。本発明に用いる光酸発生剤は、400nm 以下、好ましくは 180nm~220nm の範囲の照射により酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明の重合体とよくなる組成物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピンコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独でも、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0020】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry) 43 巻、15 号、3055 頁~3058 頁 (1978 年) に記載されている J. V. クリベロ (J. V. Crivello) らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩 (例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物) や、2, 6-ジニトロベンジルエステル類 [O. ナラマス (O. Narasimhan) ら、SPIE プロシーディング、1262 巻、32 頁 (1990 年)]、1, 2, 3-トリ (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン [タクミ ウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、413~424 頁 (1990 年)]、平 5-134416 号公開特許公報で開示されたスルホサクシンイミドなどがある。

【0021】光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分 100 重量部に対して通常 0.2~30 重量部、好ましくは 1~15 重量部である。この含有率が

0.2 重量部以上で十分な感度を得られ、パターンの形成が容易となる。また 30 重量部以下であると、均一な塗布膜の形成が容易になり、さらに現像後には残さ (スカム) が発生しにくくなる。

【0022】本発明の前記フォトレジスト用組成物は溶液の形態で塗布する。これに用いる溶剤として好ましいものは、重合体と光酸発生剤からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも 2 種類以上を混合して用いてもよい。具体的には、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸 2-メトキシブチル、酢酸 2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、*N*-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキササン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0023】本発明のフォトレジスト組成物の「基本的な」構成成分は、上記の重合体と光酸発生剤であり、上記溶剤に溶かして使用するが必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0024】

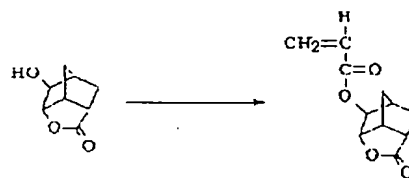
【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0025】実施例 1

5-Acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (一般式 (1) において、R¹、R² が水素原子であるアクリレート) の合成。

【0026】

【化 5】



5-Hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone (H. B. Henbest, J. Chem. Soc., 221-2

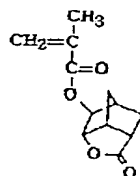
26 頁 (1959 年) 10 g (0.0653 mol)、N,N-ジメチルアニリン 9.49 g、フェノチアジン 20 mg を乾燥 THF 60 ml に溶解し氷冷する。そこに塩化アクリロイル 6.5 g を乾燥 THF 10 ml に溶解したものを滴下する。氷冷下 2 時間、室温で 3 時間攪拌した後、濾液を減圧下濃縮する。残さにエーテル 250 ml を加え、0.5 N 塩酸 200 ml、飽和食塩水、3% NaHCO₃ 水溶液 200 ml、飽和食塩水、水の順に洗浄する。エーテル層を MgSO₄ で乾燥後、エーテルを減圧下留去し、析出した白色結晶をヘキサン 80 ml × 2 で洗浄することで目的物を 5.38 g 得た (白色固体、収率 40%)。融点: 96°C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.66 (1H, d)、1.78 (1H, d)、1.99-2.11 (2H, m)、2.53-2.62 (2H, m)、3.18-3.25 (1H, m)、4.59 (1H, d)、4.64 (1H, s)、5.89 (1H, dd)、6.11 (1H, dd)、6.43 (1H, dd); IR (KBr) 2880, 2980 (ν C-H)、1712, 1773 (ν C=O)、1618, 1630 (ν C=C)、1186, 1205 (ν C-O) cm⁻¹

実施例 2

5-Methacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (一般式 (1) において、R¹ がメチル基、R² が水素原子であるメタクリレート) の合成。

【0027】

【化 6】



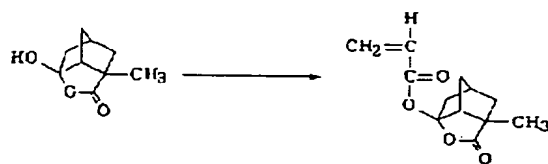
塩化アクリロイルに代えてメタクリロイルクロリドを用いた以外は実施例 1 と同様にして合成した (収率 20%)。¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.62 (1H, d)、1.75 (1H, d)、1.92 (3H, s)、1.95-2.16 (2H, m)、2.53-2.66 (2H, m)、3.20-3.28 (1H, m)、4.59 (1H, d)、4.65 (1H, s)、5.62 (1H, dd)、6.10 (1H, dd); IR (KBr) 2880, 2982 (ν C-H)、1715, 1780 (ν C=O)、1630 (ν C=C)、1156, 1178 (ν C-O) cm⁻¹

実施例 3

2-Methyl-6-acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (一般式 (1) において、R¹ が水素原子、R² がメチル基であるアクリレート) の合成。

【0028】

【化 7】



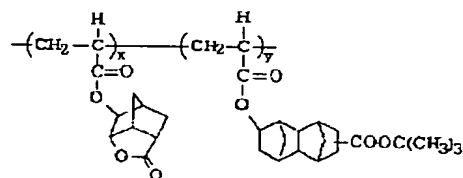
5-Hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone に代えて 6-hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone (S. Beckmannら, Chem. Ber. 94 巻、48-58 頁 (1961 年)) を用いた以外は実施例 1 と同様にして合成した (収率 30%)。IR (KBr) 2880, 2982 (ν C-H)、1716, 1774 (ν C=O)、1619, 1629 (ν C=C)、1188, 1208 (ν C-O) cm⁻¹。

【0029】実施例 4

下記構造の重合体 (一般式 (2) において、R¹、R²、R³ が水素原子、R⁴ が t-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、x=0.7、y=0.3、z=0) の合成。

【0030】

【化 8】



還流管を付けた 100 ml ナスフラスコ中、実施例 1 で得たアクリレート 2.5 g と t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレート 1.71 g を乾燥テトラヒドロフラン 23 ml に溶解し、そこに AIBN 113 mg (30 mmol · l⁻¹) を加え、アルゴン雰囲気下 60~65°C で攪拌する。2 時間後放冷し、反応混合物をメタノール 400 ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 1.98 g 得た (収率 47%)。この時の共重合比は ¹H-NMR の積分比から 70:30 であった (x=0.7、y=0.3)。GPC 分析による重量平均分子量 (Mw) は 10800 (ポリスチレン換算)、分散度 (Mw/Mn) は 1.88 であった。

【0031】実施例 5、6

モノマーの仕込み比を変えた以外は実施例 4 と同様にして重合した。表 2 にモノマーの仕込み比、重合体の共重合比 (x/y)、得られた共重合体の重量平均分子量を示す。

【0032】

【表 2】

表2

	仕込み比	x/y	重量平均分子量
実施例5	0.5/0.5	0.49/0.51	13300
実施例6	0.35/0.65	0.35/0.65	11500

実施例7、8

AIBNの量(濃度)を変えた以外は実施例4と同様に
して重合した。表3に重合体の共重合比(x/y)、得*

*られた重合体の重量平均分子量等を示す。

【0033】

【表3】

表3

	AIBN濃度	x/y	重量平均分子量
実施例7	5mmol・l ⁻¹	0.7/0.3	154000
実施例8	70mmol・l ⁻¹	0.69/0.31	3200

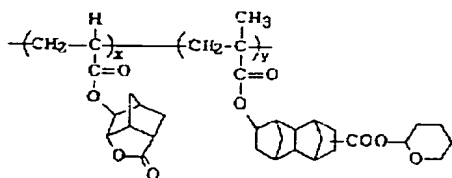
実施例9

下記構造の重合体(一般式(2))において、R¹、R²
が水素原子、R³がメチル基、R⁴がテトラヒドロピ
ラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,6}.
1^{7,10}]ドデシル基、x=0.7、y=0.3、z=

0)の合成。

【0034】

【化9】



t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリ
レートに代えて、テトラヒドロピラニルオキシカルボニ
ルテトラシクロドデシルメタクリレートを用いた以外は実
施例4と同様にして合成した。収率52%、Mw=12

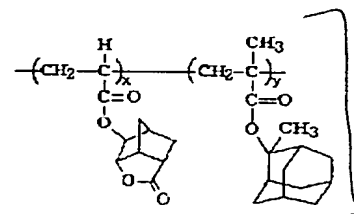
000、Mw/Mn=1.75。

【0035】実施例10

下記構造の重合体(一般式(2))において、R¹、R²
が水素原子、R³がメチル基、R⁴が2-メチル-2-
アダマンチル基、x=0.7、y=0.3、z=0)の
合成。

【0036】

【化10】



30 t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリ
レートに代えて、2-メチル-2-アダマンチルメタクリ
レートを用いた以外は実施例4と同様にして合成し
た。収率42%、Mw=9500、Mw/Mn=1.9

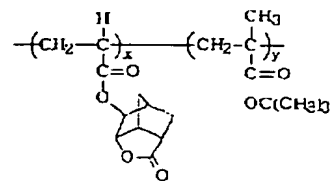
6

実施例11

下記構造の重合体(一般式(2))において、R¹、R²
が水素原子、R³がメチル基、R⁴がt-ブチルメタク
リレート、x=0.7、y=0.3、z=0)の合成。

【0037】

【化11】



t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリ
レートに代えて、t-ブチルメタクリレートを用いた以外
は実施例4と同様にして合成した。収率60%、Mw=

50 8400、Mw/Mn=1.74

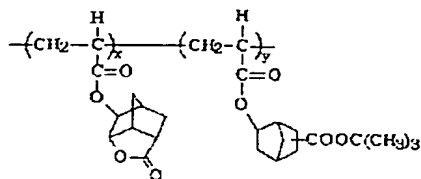
13

実施例 12

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が水素原子、 R^4 が t -ブトキシカルボニルノルボルニル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$ ）の合成。

【0038】

【化12】



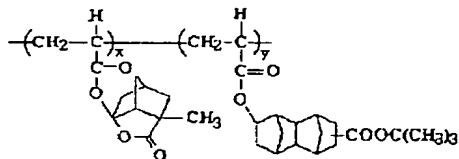
t -ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、 t -ブトキシカルボニルノルボルニルアクリレートを用いた以外は実施例 4 と同様にして合成した。収率 44%、 $M_w=9100$ 、 $M_w/M_n=1.72$

実施例 13

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 が水素原子、 R^3 がメチル基、 R^4 が t -ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$ ）の合成。

【0039】

【化13】



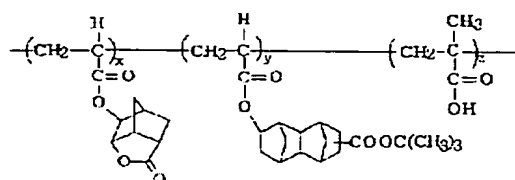
実施例 1 で得たアクリレートに代えて、実施例 3 で得たアクリレートを用いた以外は実施例 4 と同様にして合成した。収率 60%、 $M_w=11300$ 、 $M_w/M_n=1.88$ 。

【0040】実施例 14

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が水素原子、 R^4 が t -ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、 R^5 がメチル基、 R^6 が水素原子、 $x=0.6$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0.1$ ）の合成。

【0041】

【化14】



還流管を付けた 100ml ナスフラスコ中、実施例 1 で

14

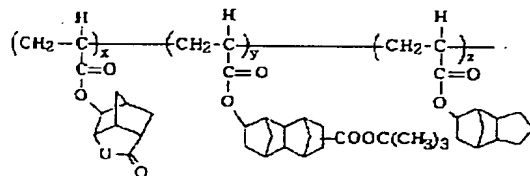
得たアクリレート 3g と t -ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレート 2.39g、メタクリル酸 0.207g を乾燥テトラヒドロフラン 30ml に溶解し、そこに AIBN 147mg (30mmol \cdot l⁻¹) を加え、アルゴン雰囲気下 60~65℃ で撹拌する。2 時間後放冷し、反応混合物をメタノール 500ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 2.35g 得た (収率 42%)。この時の共重合比は ¹H-NMR の積分比から 60:30:10 であった ($x=0.6$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0.1$)。 $M_w=9700$ 、 $M_w/M_n=1.74$ 。

【0042】実施例 15

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 が水素原子、 R^4 が t -ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、 R^6 がトリシクロデシル基、 $x=0.6$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0.1$ ）の合成。

【0043】

【化15】



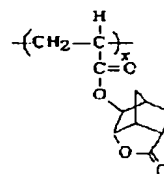
メタクリル酸に代えてトリシクロデシルアクリレート (日立化成工業(株)製、商品名 FA-513A) を用いた以外は実施例 14 と同様にして合成した。収率 57%、 $M_w=13700$ 、 $M_w/M_n=2.13$

実施例 16

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 が水素原子基、 $x=1$ 、 $y=z=0$ ）の合成。

【0044】

【化16】



還流管を付けた 50ml ナスフラスコ中、実施例 1 で得たアクリレート 3g を乾燥テトラヒドロフラン 16ml に溶解し、そこに AIBN 79mg (30mmol \cdot l⁻¹) を加え、アルゴン雰囲気下 60~65℃ で撹拌する。1 時間後放冷し、反応混合物をメタノール 200ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 1.8g 得た (収率 60%)。 $M_w=7100$ 、 $M_w/M_n=2.05$ 。

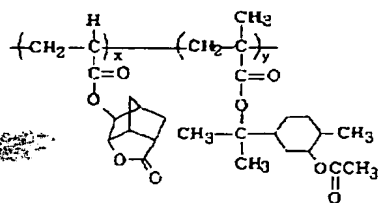
【0045】実施例 17

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2

が水素原子、 R^3 がメチル基、 R^4 が 2-アセトキシメンチル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$) の合成。

【0046】

【化17】



t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、2-アセトキシメンチルメタクリレート（特願平08-335603号記載）を用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率52%、 $M_w=8600$ 、 $M_w/M_n=1.77$ 。

【0047】実施例18

（重合体のエッチング耐性の評価）実施例5で得た重合体（樹脂）2gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに溶解し、次いで0.2μmのテ

表4

	エッチング速度（相対比）
実施例5	1.15
実施例15	1.15
ポリ（メチルメタクリレート）	1.9
ポリ（p-ビニルフェノール）	1.2
ノボラックレジスト（PFI-15A）	1

上記の結果から、本発明の重合体（樹脂）は CF_4 ガスに対するエッチング速度が遅く、ドライエッチング耐性に優れていることが示された。

【0049】実施例19

（重合体の透明性の評価）実施例5で得た重合体（樹脂）2.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに溶解し、次いで0.2μmのテフロンフィルターを用い濾過した。次に3インチ石英基板上にスピンコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚1μmの薄膜を形成した。この薄膜について、紫外可視分光光度系を用いてArFエキシマレーザー光の中心波長である193.4nmにおける透過率を測定した。同様にして、実施例15で得た重合体（樹脂）についても測定した。透過率は実施

*フロンフィルターを用いてろ過した。次に3インチシリコン基板上にスピンコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚0.7μmの薄膜を形成した。得られた膜を日電アネルバ製DEM451リアクティブイオンエッチング（RIE）装置を用いて CF_4 ガスに対するエッチング速度を測定した（エッチング条件：Power=100W、圧力=5Pa、ガス流量=30sccm）。その結果を表4に示す。同様にして、実施例15で得た重合体（樹脂）についてもエッチング速度を測定した。比較例としてノボラックレジスト（住友化学社製PFI-15A）、KrFレジストのベース樹脂として使用されているポリ（p-ビニルフェノール）、および分子構造に有橋環式炭化水素基も持たない樹脂であるポリ（メチルメタクリレート）塗布膜の結果も示す。なおエッチング速度はノボラックレジストに対して規格化した。

【0048】

【表4】

例5で得た重合体が54%/μm、実施例15の重合体が55%/μmであった。この結果から、本発明の重合体は、単層レジストとして利用可能な透明性を示すことを確認できた。

【0050】実施例20

（重合体を用いたレジストのパターニング評価）

下記の組成からなるレジストを調製した。

（a）重合体（実施例5）：2g

（b）光酸発生剤（トリフェニルスルホニウムトリフェレート（TPS））：0.02g

（c）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：11.5g

上記混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。4インチシリコン基板上

に上記レジストをスピンコート塗布し、130℃1分間ホットプレート上でベークし、膜厚0.4μmの薄膜を形成した。そして窒素で充分パージされた密着型露光実験機中に成膜したウェハを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま110℃、60秒間ホットプレート上でベークし、液温23℃の2.38%TMAH水浴 *

*液で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去されポジ型のパターンが得られた。同様にして実施例15で得た重合体を用いたレジストについても同様に評価した。表5に感度、および解像度の結果を示す。

【0051】

【表5】

表5

	解像度 (μmL/S)	感度 (mJ/cm ²)
実施例5の重合体を含有するレジスト	0.19	6.5
実施例15の重合体を含有するレジスト	0.20	7

以上の結果から、本発明の重合体を用いたフォトリソ材料は優れた解像特性を有することが分かった。またパターン剥がれなどの現象がなかったことから、基板密着性にも優れていることが確認できた。

【0052】

※

※【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明の重合体はドライエッチング耐性、透明性に優れ、更に本発明の重合体を用いたレジスト材料は解像度、基板密着性に優れており、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成10年7月6日(1998.7.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

★【補正内容】

【発明の名称】ラクトン構造を有する(メタ)アクリレート誘導体、重合体、フォトリソ組成物、及びパターン形成方法

★

フロントページの続き

(72)発明者 中野 嘉一郎
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 長谷川 悦雄
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA14 AB16
AC04 AC08 AD03 BE10 CB14
CB41 CB51 CB55
4C037 XA02
4J002 BG041 BG051 BG071 ES006
EV246 EV296 EW176 GP03
4J100 AL03R AL08P AL08Q AL08R
BA03Q BA04Q BA05Q BA06Q
BA11Q BA14Q BA20Q BC04Q
BC04R BC07Q BC08Q BC09Q
BC12Q BC53P BC53Q CA05
DA01 FA17 JA38